



**DOCKET NO.: HENK-0156/H5129**

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

**In Re Application of:  
Marcus Heemann, et al.**

**Confirmation No.: 4782**

**Application No.: 10/762,175**

**Group Art Unit: 1711**

**Filed: January 21, 2004**

**Examiner: Jeffrey C. Mullis**

**For: Hot-Melt Adhesives Based On Graft Copolymers**

**Express Mail Label: EV 816 198 886 US**

**Date of Deposit: September 29, 2006**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY APPLICATION  
PURSUANT TO 37 CFR § 1.55**

Attached please find the certified copy/copies of the foreign application from which  
priority is claimed for this case:

<b>Country:</b>	<b>Application No.:</b>	<b>Filing Date:</b>
Germany	101 36 212.9	July 25, 2001



The fee of \$130.00 for entry of late priority documents is enclosed herewith. Please  
charge any deficiency or credit any overpayment to Deposit Account No. 23-3050.



DOCKET NO.: HENK-0156/H5129

PATENT

☒ The Commissioner is hereby authorized to charge payment of the above fees associated with this communication or credit any overpayment to Deposit Account No. 23-3050. This sheet is attached in duplicate.

Date: September 29, 2006

John A. Harrelson, Jr.  
John A. Harrelson, Jr.  
Registration No. 42,637

Woodcock Washburn LLP  
One Liberty Place - 46th Floor  
Philadelphia PA 19103  
Telephone: (215) 568-3100  
Facsimile: (215) 568-3439

© 2006 WW

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 36 212.9

**Anmeldetag:** 25. Juli 2001

**Anmelder/Inhaber:** Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,  
40589Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Schmelzklebstoff auf Basis von Ppropfcopolymeren

**IPC:** C 09 J 151/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Januar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'H. ...'.

## **P a t e n t a n m e l d u n g**

**H 5129**

### **"Schmelzklebstoff auf Basis von Ppropfcopolymeren"**

Die vorliegende Erfindung betrifft einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Schmelzklebstoff auf Basis von Ppropfcopolymeren, dessen Herstellung, sowie seine Verwendung zum Etikettieren von recyclebaren bzw. mehrfach verwendbaren Hohlkörpern.

Schmelzklebstoffe sind Klebstoffe, die als Schmelze auf die zu verbindenden Substrate aufgetragen werden und nach dem Zusammenfügen beim Abkühlen durch Verfestigung abbinden.

Es sind sowohl haftklebrige, als auch blockfeste, granulierbare Klebstoffsysteme auf dem Markt.

Schmelzklebstoffe auf Basis von Ppropfcopolymeren sind bekannt.

Die **US 3,891,584** beschreibt einen wasserdispergierbaren Schmelzklebstoff, der 75 bis 95 Teile eines Ppropfcopolymeren aus etwa 40-80 % Vinylmonomer und etwa 20-60 Gew.-% wasserlöslichen Polyalkylenoxid-Polymer und 5-25 Gew.-% klebrigmachendes Harz enthält.

Das Vinyl-Monomer ist vorzugsweise Vinylacetat oder niedrigmolekulares Alkyl-substituiertes Acrylat.

Der Schmelzklebstoff dient unter anderem zum Etikettieren von Mehrwegflaschen bei hohen Geschwindigkeiten. Die Etiketten können durch kurzes Einweichen in heißem Wasser abgelöst werden.

Schmelzklebstoffe zum Etikettieren von recyclebaren Hohlkörpern sind bekannt. In der **WO 97/01483** wird ein Klebstoff-System zum Verkleben von Rundumetiketten beschrieben, welches einen Mitnahme-Klebstoff und Überlappungs-Klebstoff umfaßt.

Falls der Mitnahme-Klebstoff auf dem Behälter und nicht auf dem Etikett haften bleibt, sollte er zweckmäßigerweise laugenlöslich sein.

Ein derartiger laugenlöslicher Mitnahme-Klebstoff enthält

- I. 20 bis 58 Gew.-% wenigstens eines laugenlöslichen Polymeren, welches als Rückgrat-Polymer dient,
- II. 1 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Harzes auf Basis funktioneller Kohlenwasserstoff-Harze oder gegebenenfalls modifizierter Natur-Harze,
- III. 0,5 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers sowie
- IV. 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und Zusatzstoffes.

Gemäß Beispiel B) löst sich ein derartiger Klebstoff innerhalb von 2 bis 10 Minuten in einer 1 % igen Natronlauge bei 80 °C vollständig auf.

Vorteilhaft bei diesem bekannten Klebstoff ist, daß die Kunststoffbehälter bzw. Teile davon nach der Alkali-Wäsche klebstofffrei erhalten werden und wiederverwertet werden können, sei es direkt oder bei der Herstellung neuer Behälter.

Die beschriebenen Systeme besitzen allerdings noch weiteres Verbesserungspotential. Bei der Verarbeitung auf Hochleistungs-Etikettiermaschinen, aber auch der Lagerung etikettierter Hohlkörper, die unter Verwendung der beschriebenen Klebstoffsysteme hergestellt wurden, erscheint eine Verbesserung, insbesondere in Bezug auf die Kohäsion, notwendig zu sein.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ergab sich die Aufgabe, einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Schmelzklebstoff bereitzustellen, der eine Wiederverwertung klebstoffhaltiger Produkte auf einfache umweltfreundliche und wirtschaftliche Weise ermöglicht. Natürlich sollen die bisherigen positiven Verwendungs- und Gebrauchseigenschaften des Schmelzklebstoffs möglichst erhalten bleiben.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Schmelzklebstoff zur Verfügung zu stellen, der über eine hohe innere Festigkeit (Kohäsion) verfügt. Diese ist notwendig, um insbesondere auf schnelllaufenden Etikettiermaschinen einen störungsfreien Maschinenlauf zu

gewährleisten oder eine längere Lagerung etikettierter Hohlkörper, insbesondere Hohlkörpern mit Kohlendioxid-haltigen Flüssigkeiten, zu ermöglichen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Schmelzklebstoff zur Verfügung zu stellen, der eine Verarbeitung bei einer möglichst niedrigen Verarbeitungstemperatur erlaubt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Schmelzklebstoff zur Verfügung zu stellen für Hohlkörper aus recyclingfähigem Material, die eine hohe Eiswasser- oder Schwitzwasserbeständigkeit aufweisen sollen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit der sich ein wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Schmelzklebstoff mit den oben genannten Eigenschaften herstellen läßt.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen.

Sie besteht im wesentlichen in einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Schmelzklebstoff auf Basis von Pfcopolymere, enthaltend

- A) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines Pfcopolymere,
- B) 0 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polymeren aus der Gruppe der Polyester, Poly(meth)acrylsäure-Alkylester, Acrylsäure-Homo- und/oder Copolymerisate und/oder Vinylpolymere,
- C) 10 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Harzes,
- D) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers,
- E) 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und Zusatzstoffes

wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Pfcopolymeren, der Komponente (A), handelt es sich um wasserlösliche, wasserdispersierbare oder laugenlösliche Polymere, die durch Pfcopolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren auf Polyalkylenoxide hergestellt werden.

Solche Pfcopolymere werden zum Beispiel in der **US 3,891,584** beschrieben.

Die Polyalkylenoxide sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Homopolymeren des Ethylenoxids, der Block-Copolymeren aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO), der statistischen Copolymeren aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) und werden einzeln oder als Mischung eingesetzt. Geeignet sind auch die entsprechenden Derivate mit veresterten oder veretherten Endgruppen.

Kommerziell erhältliche Derivate sind beispielsweise Polyglykole der M- und P41-Reihe, wie Triethylenglykoldimethylether, Polyethylenglykoldimethylether, Polyethylenglykoldibutylether, Polyethylenglykolmonoallylether, Polyethylenglykolallylmethylether, Polyethylenglykoldiallylether sowie Polyalkylenglykolmonoallylether und Polyalkylenglykolallylmethylether der Firma Clariant. Auch mit Fettsäuren mono- und diveresterte Polyalkylenoxide, insbesondere Ester auf Basis Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Kokosfettsäure, Palmkernfettsäure oder Talgfettsäure, wie sie beispielsweise von der Firma Cognis angeboten werden, werden eingesetzt.

Kommerziell erhältliche EO/PO-Block-Copolymere sind beispielsweise die Pluronic-Typen der BASF, kommerziell erhältliche statistische EO/PO-Copolymere sind beispielsweise die Breox-Typen der Fa. International Specialty Chemicals.

Desweiteren sind statistische oder Block-Copolymere aus Ethylenoxid mit anderen Alkylenoxiden, beispielsweise Butylenoxid, geeignet.

Die Polyalkylenoxide weisen eine Molmasse von 400 – 50 000 g/mol, bevorzugt 1 500 – 35 000 g/mol und besonders bevorzugt 3 000 – 20 000 g/mol auf.

Besonders vorteilhaft sind Kombinationen von Polyalkylenoxiden mit hoher Molmasse mit solchen niedriger Molmasse. Konkrete Beispiele sind Mischungen von PEG 35 000 mit PEG 600, PEG 20 000 mit PEG 600 oder PEG 12 000 mit PEG 600. Somit können auch sehr hochmolekulare Polyalkylenoxide nach den unten

angegebenen Verfahren gepfropft werden, die aufgrund ihrer hohen Schmelzviskositäten für sich allein nicht verarbeitet werden können.

Nur in solchen Kombinationen können daher auch Polyalkylenoxide mit Molekulargewichten verwendet werden, die größer sind als die oben angegebenen 50 000 g/mol sind. Solche Polyalkylenoxid-Mischungen weisen Schmelzviskositäten von 100 mPas bis 80 000 mPa\*s bei 100 °C auf, bevorzugt von 200 mPas bis 40 000 mPas, besonders bevorzugt von 300 mPas bis 10 000, gemessen nach Brookfield (ASTM D 3236-88).

Mit solchen Kombinationen können die Schmelzviskositäten, das Kristallisationsverhalten, die Kohäsion und Klebrigkeit der Pfcopolymeren gezielt gesteuert werden.

Der Ethylenoxidgehalt in den Copolymeren sollte mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 75 Gew.-% betragen.

Die im Rahmen der Erfindung verwendeten olefinisch ungesättigten Monomeren werden in Mengen von 95 bis 20 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfcopolymeren. Bevorzugt sind Mengen von 90 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt sind Mengen von 80 bis 60 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Pfcopolymer (A)

- a) 30 bis 90 Gew.-% olefinisch ungesättigte Monomere,
- b) 10 bis 70 Gew.-% Polyalkylenoxide mit einer Molmasse von 400 bis 50 000 g/mol wobei
- c) der Ethylenoxidgehalt im Polyalkylenoxid mindestens 50 Gew.-% beträgt.

Geeignete olefinisch ungesättigte Monomere sind Vinylester von aliphatischen linearen oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäuren. Carbonsäuren mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 12 Kohlenstoffatome, sind bevorzugt.

Konkrete Beispiele sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaurat und/oder Vinylversat.



Andere geeignete olefinisch ungesättigte Monomere sind Ester der Acrylsäure mit linearen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen. Bevorzugt sind Alkohole mit 1 bis 22 C-Atomen, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Dicyclopentadienylacrylat. Aber auch (Meth)Acrylamide sind geeignet.

Anstelle der Ester der Acrylsäure können auch entsprechende Ester anderer Monocarbonsäure eingesetzt werden, wie zum Beispiel der Methacrylsäure, Crotonsäure oder Zimtsäure.

Andere Monomere leiten sich ab von Mono- oder Diestern ungesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen. Alkohole mit einer C-Kettenlänge von 1 bis 22 C-Atomen sind bevorzugt.

Beispiele solcher Dicarbonsäuren sind Fumarsäure, Maleinsäure, Citraconsäure oder Itaconsäure.

Beispiele für Dicarbonsäure-monoester sind: Monomethylfumarat, Monobutylfumarat, Monomethylmaleinat, Monoethylmaleinat, Monobutylmaleinat, Monooctylmaleinat, Monolaurylmaleinat, Monostearylmaleinat.

Beispiele für Dicarbonsäure-diester sind: Dimethylfumarat, Dibutylfumarat, Dioctylfumarat, Dilaurylfumarat, Dimethylitaconat, Diethylitaconat, Dibutylitaconat, Dimethylmaleinat, Diethylmaleinat, Dibutylmaleinat, Dioctylmaleinat, Dilaurylmaleinat, Distearylmaleinat, Dimethylcitraconat, Dibutylcitraconat, Dioctylcitraconat.

Andere Monomere sind Acrylnitril, Styrol oder alpha-Methylstyrol.

Bevorzugtes Monomer ist Vinylacetat. Die zuvor genannten Monomere können allein oder auch als Mischung eingesetzt werden. Bevorzugt sind in diesen Fällen Mischungen mit Vinylacetat. In diesen Fällen werden die anderen Monomere üblicherweise in Mengen eingesetzt, die höchstens bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Pfcopolymer, betragen.

Besonders geeignet sind Mischungen von Vinylacetat mit solchen langkettigen Monomeren, die dem Pfcopolymeren eine besondere Klebrigkeit verleihen. In dieser Hinsicht seien insbesondere folgende binäre Kombinationen genannt: Vinylacetat mit Vinylaurat, Vinylacetat mit Vinylversat, Vinylacetat mit

Laurylacrylat, Vinylacetat mit Laurylmethacrylat, Vinylacetat mit Dibutylmaleinat, Vinylacetat mit Dibutylitaconat oder Vinylacetat mit Dibutylfumarat.

Besonders bevorzugt sind Mischungen von Vinylacetat mit Vinylaurat, in denen letzteres höchstens bis zu 50 Gewichts-%, bevorzugt bis zu 20 Gewichts-%, besonders bevorzugt bis zu 10 Gewichts-%, insbesondere bevorzugt bis zu 5 Gewichts-%, bezogen auf das Pfropfcopolymere, eingesetzt wird.

Auch Vinylmonomere mit polaren Gruppen sind geeignet, wie zum Beispiel: N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Vinylsulfonate (z. B. Natriumvinylsulfonat), Vinylphosphonate, N-Vinylformamide, N-Vinylacetamide, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, Monoacrylsäureester von Polyalkylenglykolen, auch Acrylsäureester oder Acrylsäureamide mit Amingruppen sowie die analogen Methacrylsäurederivate sind geeignet.

Auch Mischungen dieser polaren Monomere untereinander sind geeignet. Üblicherweise werden sie in Kombination mit den zuvor genannten Monomeren verwendet. Diese polaren Monomere werden üblicherweise in Mengen eingesetzt, die höchstens bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymer, betragen.

Zur Verbesserung der Laugenlöslichkeit können auch säuregruppenhaltige Monomere eingesetzt werden. Diese werden üblicherweise in Kombination mit den zuvor genannten Monomeren verwendet. Solche säuregruppenhaltigen Monomere können zum Beispiel sein: Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Citraconsäure oder Zimtsäure. Auch die Anhydride der zuvor genannten Dicarbonsäuren können eingesetzt werden. Diese Monomere werden üblicherweise in Mengen eingesetzt, die höchstens bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymer, betragen.

Als Polymerisationsinitiatoren sind vor allem organische Peroxide geeignet, wie Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperpivalat, Succinylperoxid, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperisobutyrat, Dilauroylperoxid, Dioctanoylperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat,

Didecanoylperoxid, Bis-(o-toluoyl)-peroxid. Geeignet sind auch Mischungen der genannten Initiatoren, Redoxinitiatoren oder Azostarter.

Als Komponente (B) sind in dem erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Schmelzklebstoff 0 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polymeren aus der Gruppe der Polyester, Polyacryl – und/oder Polymethacrylsäure-Alkylester, Acrylsäure-Homo- und/oder Copolymerisate und/oder Vinylpolymere enthalten.

Vorzugsweise ist in Komponente (B) mindestens ein (Meth)Acrylsäure-Homo- und/oder Copolymeres enthalten, wobei als Comonomeres Styrol, Methylstyrol und/oder andere Alkylstyrole sowie alpha-Olefine eingesetzt werden können.

Das mindestens eine (Meth)Acrylsäure-Homo- und/oder Copolymere ist als Komponente (B1) zu 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zu 10 bis 30 Gew.-% im erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff vorhanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist in Komponente (B) mindestens ein Polyester als Komponente (B2) enthalten. Bevorzugt handelt es sich beim Polyester (B2) um einen gesättigten und/oder ungesättigten Polyester.

Bevorzugt sind solche Polyester auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren wie Phthalsäure oder Terephthalsäure, mit mindestens einem Polyol aus der Gruppe Neopentylglykol, Glycerin oder Pentaerythrit. Insbesondere bevorzugt sind Ester auf Basis sulfogruppenhaltiger aromatischer Dicarbonsäuren, wie sie in der EP 0737233 offenbart werden.

Die Komponente (B2) ist in dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff zu 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 25 Gew.-%, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist in Komponente (B) mindestens ein Poly(meth)acrylsäure-Alkylester als Komponente (B3) enthalten. Bevorzugt weist die Alkylgruppe eine Kettenlänge von 1 bis 18 C-Atomen, insbesondere von 1 bis 4 C-Atomen, auf.

Die Komponente (B3) ist in dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff zu 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 20 Gew.-% enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist in Komponente (B) mindestens ein Vinyl-Polymeres als Komponente (B4) enthalten. Zur bevorzugten Gruppe der Vinyl-Polymeren gehören beispielsweise Polyvinylalkohol mit einer Molmasse von über 1000 g/mol, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylether, insbesondere Polyvinylalkylether mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie zum Beispiel Polyvinylmethylether oder Polyvinylethylether.

Die Komponente (B4) ist in dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff zu 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 20 Gew.-%, enthalten.

Als Komponente (C) enthält der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff ein Harz.

Das Harz bewirkt eine zusätzliche Klebrigkeit und verbessert die Verträglichkeit der Schmelzklebstoff-Komponenten. Es wird in einer Menge von 10 bis 70 Gew.-% eingesetzt. Es handelt sich dabei um

- a) Hydroabietylalkohol und seine Ester, insbesondere seine Ester mit aromatischen Carbonsäuren wie Terephthalsäure und Phthalsäure,
- b) vorzugsweise modifizierte Naturharze wie Harzsäuren aus Balsamharz, Tallharz oder Wurzelharz, z.B. vollverseiftes Balsamharz oder Alkylester von gegebenenfalls teilhydriertem Kolophonium mit niedrigen Erweichungspunkten wie z.B. Methyl-, Diethylenglykol-, Glycerin- und Pentaerythrit-Ester,
- c) SMA-Harze (Copolymere aus Styrol und Maleinsäureanhydrid),
- d) Acrylsäure-Copolymerisate, vorzugsweise Styrol-Acrylsäure-Copolymere und
- e) Harze auf Basis funktioneller Kohlenwasserstoffharze.

Möglich ist es auch, als klebrigmachendes Harz einen Alkylester von teilhydriertem Kolophonium einzusetzen, wobei die Alkylgruppe vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome enthält.

Bevorzugt ist es, Acrylsäure-Copolymerisate einzusetzen.

Der Weichmacher, Komponente (D), wird vorzugsweise zum Einstellen der Viskosität verwendet und ist in dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff im allgemeinen in einer Konzentration von 0 bis 30, vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 30 Gew.-% enthalten.

Brauchbare Weichmacher sind ein- oder mehrwertige Alkohole, vorzugsweise Glykolmonophenylether, Hexamethylenglykol, Glycerin und insbesondere Polyalkylenglykole mit einer Molmasse von 200 bis 6 000. Bevorzugt sind Polyethylenglykole und deren veresterte oder verethereten Derivate mit einem Molekulargewicht bis etwa 1 000, vorzugsweise bis etwa 600.

Auch Polypropylenglykol und Polybutylenglykol, sowie Polymethylenglykol sind brauchbar.

Zweckmäßigerweise werden Ester als Weichmacher eingesetzt, z. B. flüssige Polyester und Glycerinester wie Glycerindiacetat und Glycerintriacetat, sowie Neopentylglykoldibenzoat, Glyceryltribenzoat, Pentaerythritoltetrabenzoat und 1,4-Cyclohexandimethanoldibenzoat. Schließlich könne auch Alkylmonoamine und Fettsäuren mit vorzugsweise 8 bis 36 C-Atomen brauchbar sein.

Bevorzugt werden Weichmacher auf Basis aromatischer Dicarbonsäureester eingesetzt, also der entsprechende Ester der Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Der Alkoholrest in diesen als Weichmacher eingesetzten Estern weist üblicherweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome auf.

Als Weichmacher eignen sich auch Alkylmonoamine und Fettsäuren, bevorzugt sind Alkylmonoamine und Fettsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen.

Vor allem eignen sich medizinisches Weißöl und naphthenisches Mineralöl.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff

- A) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines Pfropfcopolymeren,
- B2) 5 bis 20 Gew.-% mindestens eines gesättigten und/oder ungesättigten Polyesters,
- C) 10 – 70 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-Copolymerisats
- D) 5 bis 25 Gew.-% mindestens eines Weichmachers auf Basis von Polyalkylenglykol mit einer Molmasse von 200 bis 6000 g/mol,

wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

Darüber hinaus können dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, Komponente (E), beigefügt werden. Hier sind zunächst die Stabilisatoren zu nennen. Sie haben die Aufgabe, die reaktionsfähigen Monomere an einer unerwünschten bzw. vorzeitigen Reaktion zu hindern und die Polymere während der Verarbeitung vor Zersetzung zu schützen. Hier sind insbesondere die Antioxidantien zu nennen. Sie werden üblicherweise in Mengen bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von etwa 0,1 bis 1,0 Gew.-% dem Schmelzklebstoff beigefügt. Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe sind Farbpigmente, insbesondere  $\text{TiO}_2$ .

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff wird zum Verbinden von Substraten durch Auftrag als Schmelze und durch Abbinden beim Abkühlen auf Raumtemperatur (= Schmelzklebstoff) verwendet. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff ist in der Regel bei 20 °C von fester Konsistenz und frei von Lösungsmitteln, die beim Auftrag aus der Schmelze stören würden.

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff wird im allgemeinen durch Mischen der Komponenten hergestellt. Dazu werden zunächst gegebenenfalls ein Polymeres aus der Gruppe der Polyester, Poly(meth)acrylsäure-Alkylester, Acrylsäure-Homo- und/oder Copolymerisate und/oder Vinylpolymere (Komponente B), wenigstens ein Harz (Komponente C), ggf. Weichmacher (Komponente D) und ggf. mindestens einer der üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe (Komponente E) im Bereich von 120 bis 180 °C, insbesondere bei ca. 140 °C, zu einer homogenen Schmelze gemischt. Dann wird das Propfcopolymer (Komponente A) hinzugegeben. Es wird wieder bis zur Homogenität gerührt. Nach dem Abfüllen der vollständig homogenisierten Zusammensetzung in geeigneten Behältern läßt man ihn abkühlen, wobei er erstarrt. Er ist nun verwendungsfähig. Natürlich könnte die Schmelze auch ohne abzukühlen direkt auf ein Substrat aufgetragen werden und so direkt zum Verkleben verwendet werden, ohne ein zwischengeschaltetes Abkühlen.

Üblicherweise wird der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff jedoch wie andere handelsüblichen Schmelzklebstoffe vor seiner Anwendung aufgeschmolzen und dann auf das zu verklebende Substrat aufgetragen.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe werden zum Verkleben von Substraten verwendet, von denen zumindest eines wiederverwertet werden soll. Dabei handelt es sich um Materialien wie Glas, Metall, lackiertes oder unlackiertes Papier bzw. entsprechende Pappen und vor allem um Kunststoffe z.B. PET, PEN, PP, PVC, PS und PE. Daraus können z.B. Behälter hergestellt werden oder Folien.

Bei den zu verklebenden Substraten im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich insbesondere einerseits um Hohlkörper und andererseits um Etiketten.

Konkrete Hohlkörper sind z.B. Flaschen, Dosen, Fässer, Hülsen oder Kartuschen. Sie bestehen im wesentlichen aus gegebenenfalls plattiertem oder galvanisiertem Metall – beispielsweise Weißblech oder Aluminium -, Glas oder thermoplastischen Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid oder Polystyrol. Bevorzugt wird ein polarer Kunststoff, insbesondere ein Polyester. Solche Hohlkörper sind insbesondere für Mineralwasser und Erfrischungsgetränke im Gebrauch.

Die Etiketten bestehen zum einen aus thermoplastischen Kunststoffen wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid oder Zellglas. Bevorzugt ist es, Etiketten aus einer Folie auf der Basis von unpolaren Kunststoffen, insbesondere von orientiertem Polypropylen (OPP) einzusetzen. Weiterhin können die Etiketten aber auch auf Papier basieren, gegebenenfalls in Kombination mit einem Polymeren.

Je nach Material und Herstellverfahren kommen beispielsweise folgende Etiketten in

Frage: einfache Etiketten aus unveredeltem Papier, Etiketten aus veredeltem Papier, Hochglanzetiketten aus gußgestrichenen Etikettenpapieren, Etiketten aus aluminiumgedampften Papieren und Etiketten aus aluminiumkaschierten Papieren.

An die Form der Etiketten werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Es können z.B. Rundumetiketten, und Schildetiketten sein.

Eine konkrete Anwendung des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes liegt in der Etikettierung von wiederverwertbaren Materialien, insbesondere Hohlkörpern aus PET, die mit Papier- oder Kunststoffetiketten etikettiert sind.

Üblicherweise wird bei der Etikettierung mit Schmelzklebstoffen ein Mitnahmeklebstoff auf das Etikett oder den Hohlkörper aufgetragen. Das Etikett wird

durch den Mitnahmeklebstoff auf dem Hohlkörper fixiert und ist üblicherweise als Rundumetikett ausgeführt. Mit einem Überlappungsklebstoff wird die Überlappungsverklebung auf das Ende des Etiketts mit Walzen oder vergleichbaren Auftragsvorrichtungen aufgetragen. Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann sowohl als Mitnahme- wie auch als Überlappungsklebstoff eingesetzt werden. Dies vereinfacht den Etikettierprozess, beispielsweise wird dadurch ein zweites Schmelzbecken überflüssig.

Aufgrund des ausgewogenen Verhältnisses von Kohäsion zu Adhäsion verfügt der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff insbesondere auf Hochleistungs-Etikettiermaschinen, auf denen bis zu 50 000 Hohlkörper pro Stunde etikettiert werden, über sehr gute Mitnahmeeigenschaften. Das heißt, sowohl die Etiketten-Aufnahme als auch das Aufbringen dieser Etiketten auf entsprechende Hohlkörper geschieht problemlos. Darüber hinaus zeichnet sich der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff auf den Hochleistungs-Etikettiermaschinen durch gute Maschinenlaufeigenschaften aus, das heißt er zeigt keinen Fadenzug und die Verschmutzung ist, sofern sie überhaupt auftritt, gering.

Insbesondere bei der Verwendung von Kunststoffetiketten werden niedrige Verarbeitungstemperaturen gefordert. Die Verarbeitungstemperaturen liegen im Bereich von 70 °C bis 150 °C, bevorzugt im Bereich von 90 °C bis 140 °C.

Für eine problemlose Verarbeitung müssen die eingesetzten Klebstoffe hierzu eine entsprechend niedrige Viskosität aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe besitzen eine Viskosität von 200 mPas bis 1500 mPas, bevorzugt 400 mPas bis 1300 mPas und insbesondere bevorzugt 600 mPas bis 1000 mPas bei 150 °C, gemessen nach Brookfield (ASTM D 3236-88). Die niedrige Viskosität erlaubt die Verarbeitung auf Walzenauftragssystemen (z. B. Krones Canmatic), Segmentauftragssystemen (z. B. Krones Contiroll), oder bei geeigneter Formulierung auf handelsüblichen Düsensystemen (z. B. der Fa. Nordson) möglich.

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Schmelzklebstoffe finden ganz allgemein in Bereichen Anwendung, in denen verklebte Artikel bzw. die Verklebung in Wasser oder wässrigen Medien disintegriert werden. Hierzu gehören Sanitärartikel, beispielsweise Windeln oder Toilettenpapier



oder Artikel, die im Verpackungswesen verwendet werden. Im Verpackungswesen findet die Erfindung insbesondere bei der Etikettierung, bei dem Verschließen von Kartons und bei der Buchbinderei Anwendung.

Eine weitere konkrete Anwendung der erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe ist die Etikettierung von PET-Hohlkörpern, die nach dem Gebrauch wiederverwendet werden sollen (Mehrwegsysteme) bzw. stofflich recycelt werden. Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe sind hierbei sowohl für derzeit angewendete Recyclingsysteme, als auch neuere Systeme (WO 95/29952 Fa. United Resource Recovery Corporation) geeignet.

Bei den derzeit angewendeten Recyclingmethoden werden die mit Schmelzklebstoffen etikettierten Hohlkörper sortenrein sortiert, zerkleinert und anschließend in einem energieintensiven und langwierigen Waschprozeß in Wasser- und Laugenbädern gewaschen. Hierbei ist es notwendig sämtliche Verunreinigungen (einschließlich Klebstoff) so weit als möglich vom PET zu entfernen, um eine möglichst hohe Reinheit und damit Wiedereinsetzbarkeit für PET-Gebinde (unter Umständen auch für Lebensmittel) mit einem möglichst hohen Recyclinganteil (bis zu 30 %) zu gewährleisten.

Für den Waschprozeß typisch sind Waschlaugenkonzentrationen von 2 % und – Temperaturen von 90 °C. Die Verweilzeit kann bis zu 20 Minuten betragen.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe sind sowohl gut kalt- als auch warmwasserlöslich. Die Verweilzeit kann dadurch auf 10 Minuten, die Waschlaugenkonzentration auf 1 % und die Waschtemperatur auf 40 - 50 °C gesenkt werden. Bei Raumtemperatur beträgt die Verweilzeit in einer 1 %igen Waschlauge 10 bis 15 Minuten.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe wird im alkalischen Medium (typischerweise 0,5 – 2 % ige NaOH Lösung) oder in Wasser eine gute Ablösung von den Wertstoffen erzielt. Außerdem wird eine Wiederanlagerung des Klebstoffes als sogenannte "Stickies" an den Wertstoff bzw. innerhalb der Recyclinganlagen wirkungsvoll verhindert.

Auch wenn der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff haftklebrig ist, wird er im alkalischen Medium unklebrig werden und sich nicht am Werkstoff oder an den entsprechenden Anlagen wieder anlagern.

Insbesondere für Verklebungen mit Hohlkörpern aus recyclingfähigem Material, die eine hohe Eiswasser- oder Schwitzwasserbeständigkeit aufweisen sollen, ist die erforderliche Unlöslichkeit in Wasser, aber eine vollständige Löslichkeit oder Dispergierung im alkalischen Medium in Laugen durch entsprechende Formulierungen erzielbar.

Allen erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffen gemeinsam ist aber die gute Ablösbarkeit im beschriebenen Recyclingprozess.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind mit den erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffen aber nicht nur schonendere Waschbedingungen möglich, sondern es wird auch eine hohe Qualität des Recycling-PET erreicht, die die Wiederverwendung bei neuen Flaschen auch in höheren als sonst üblichen Anteilen erlaubt (> 50 %).

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe auch für neuere Recyclingsysteme, wie sie beispielsweise in der WO 95/29952 offenbart werden, besonders geeignet. Hierdurch kann eine 100 %ige Wiederverwendung des Gebindematerials auch für Lebensmittelverpackungen gewährleistet werden. Hierbei werden die zerkleinerten Polyesterkunststoffe, vorzugsweise PET, zunächst in Lauge gewaschen und dann in alkalischer Atmosphäre der Polyesterkunststoff zu seinem Salzen umgesetzt. Aufgrund der wasserlöslichen, wasserdispergierbaren oder laugenlöslichen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe wird der Klebstoff idealerweise gar nicht in den zweiten Prozeßschritt eingetragen. Eventuell doch noch vorhandene minimale Reste des Klebstoffes werden, wie in der WO 95/29952 beschrieben, zu flüchtigen Gasen umgesetzt und können dann leicht entfernt werden.

Die Erfindung wird nun im einzelnen erläutert.

## Beispiele

### I Herstellung und Eigenschaften der Pfropfcopolymeren

#### 1. Ausgangskomponenten

Lipoxol 4000	Polyethylenglykol 4000 der Fa. Hüls
TBPB	t-Butylperoxybenzoat der Fa. Peroxid-Chemie
Lucidol CH 50X	Dibenzoylperoxid der Fa. Akzo
Irganox 1010	Phenolisches Antioxidationsmittel der Ciba Spezialitätenchemie
Vac	Vinylacetat
Breox 75W 18000	Statistisches Copolymer Ethylenoxid und Propylenoxid der Fa. International Specialty Chemicals
DBM	Dibutylmaleinat
VeoVa 10	Vinylversatat der Fa. Shell
VL	Vinyllaurat
LA	Laurylacrylat
DBM	Dibutylmaleinat

#### 2. Beispiele

##### Beispiel 1

In einem 1L-Vierhalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, N<sub>2</sub>-Überleitung, Tropftrichter, Rückflußkühler und Heizbad wurden 100 g Lipoxol 4000 vorgelegt und bei 90 °C Badtemperatur aufgeschmolzen. Anschließend wurden 15 g Vinylacetat, 0,7 g TBPB und 0,3 g Lucidol CH 50X gelöst in 3,4 g Ethylacetat zugegeben. Danach wurden bei dieser Temperatur 385 g Vinylacetat in 5 Stunden zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 1 Stunde bei 90 °C Badtemperatur nachgerührt. Der Rückflußkühler wurde anschließend durch einen absteigenden Kühler ersetzt, die Reaktionsmasse auf 160 °C aufgeheizt und flüchtige Bestandteile während 45 Minuten abdestilliert. Danach wurde 2 g Irganox 1010 zugegeben und weitere 20

Minuten bei 160 °C unter Vakuum bei 15 mbar entgast. Man erhielt ein hellgelbes Reaktionsprodukt mit einer Schmelzviskosität von 12000 mPa\*s bei 150 °C.

### **Beispiel 2**

Durchführung analog Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß Polyethylenglykol 4000 durch Polyethylenglykol 1500 ersetzt wurde. Es entstand ein hellgelbes Reaktionsprodukt mit einer Schmelzviskosität von 4200 mPa\*s bei 150 °C.

### **Beispiele 3 bis 8 (siehe Tabelle 1 (Tab.1))**

Die Ansatzgröße der im folgenden aufgeführten Beispiele betrug 500 g.

In einer wie in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurde das Polyalkylenoxid vorgelegt und bei 90 °C Badtemperatur aufgeschmolzen. Anschließend wurden 15 g Vinylacetat, und der Initiator zugegeben. Danach wurde die restliche Monomermenge innerhalb der in der Tabelle angegebenen Zeiten zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde während der jeweils angegebenen Zeiten bei 90 °C Badtemperatur nachreagiert. Der Rückflußkühler wurde anschließend durch einen absteigenden Kühler ersetzt, die Reaktionsmasse auf 160 °C aufgeheizt und flüchtige Bestandteile während 45 Minuten abdestilliert. Danach wurde 2,5 g Irganox 1010 zugegeben und weitere 20 Minuten bei 160 °C unter Vakuum bei 15 mbar entgast.

Tab. 1

Beispiel	3	4	5	6	7	8
Polyalkylenoxid [Gewichtsverhältnis]	PEG 4000	PEG 4000	PEG 6000	PEG 12000	PEG 20000	PEG 20000
Monomer [Gewichtsverhältnis]	Vac	Vac	Vac	VAc	VAc	VAc
Gewichtsverhältnis Polyalkylenoxid : Monomer	50 / 50	30 / 70	40 / 60	30 / 70	50 / 50	70 / 30
Monomermenge [g]	250	350	300	350	250	150
Zugabezeit Monomer [Stunden:Minuten]	02:40	03:42	01:40	05:20	03:23	02:14
Nachreaktion [Stunden:Minuten]:	01:15	02:55	01:30	03:10	02:30	01:25
Initiator [Gewichts-% bezüglich Monomer]	0,075 DBP *) + 0,175 TBPB	0,075 DBP *) + 0,175 TBPB	0,075 DBP *) + 0,175 TBPB	0,075 DBP *) + 0,175 TBPB	0,075 DBP *) + 0,175 TBPB	0,075 DBP *) + 0,175 TBPB
Viskosität (mPa*s)	1280 bei 100 °C	14400 bei 100 °C	15360 bei 100 °C	20640 bei 150 °C	18560 bei 150 °C	9600 bei 150 °C

\*) Lucidol CH 50X

**Beispiel 9 bis 11 (Tabelle 2 (Tab.2))**

Die Ansatzgröße der im folgenden aufgeführten Beispiele betrug 500 g.

In einer wie in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurde das Polyalkylenoxid vorgelegt und bei 90 °C Badtemperatur aufgeschmolzen. Anschließend wurden 15 g der in der Tabelle 2 angegebenen Monomermischung und der Initiator zugegeben. Danach wurde die restliche Monomermenge innerhalb der in der Tabelle 2 angegebenen Zeiten zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde während der jeweils angegebenen Zeiten bei 90 °C Badtemperatur nachreagiert. Der Rückflußkühler wurde anschließend durch einen absteigenden Kühler ersetzt, die Reaktionsmasse auf 160 °C aufgeheizt und flüchtige Bestandteile während 45 Minuten abdestilliert. Danach wurde 2 g Irganox 1010 zugegeben und weitere 20 Minuten bei 160 °C unter Vakuum bei 15 mbar entgast.

**Tab. 2:**

Beispiel	9	10	11
Polyalkylenoxid [Gewichtsverhältnis]	PEG 4000	PEG 4000	PEG 4000
Monomer [Gewichtsverhältnis]	VAc + VeoVa 10 [5:2]	VAc + BuA [5:2]	Vac + DBM [5:2]
Gewichtsverhältnis Polyalkylenoxid : Monomer	30 / 70	30 / 70	30 / 70
Monomermenge [g]	350	350	350
Zugabezeit Monomer [Stunden:Minuten]	3:30	6:30	6:15
Nachreaktion [Stunden:Minuten]:	01:30	03:00	06:00
Initiator [Gewichts-% bezüglich Monomer]	0,113 DBP *) + 0,175 t-BPB	0,075 DBP *) + 0,175 t-BPB	0,075 DBP *) + 0,175 t-BPB
Viskosität (mPa*s)	15100 bei 100 °C	13700 bei 100 °C	11200 bei 100 °C

\*) Lucidol CH 50X

**Beispiel 12**

In einem 1L-Vierhalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, N<sub>2</sub>-Überleitung, Tropftrichter, Rückflußkühler und Heizbad wurden 80 g Lipoxol 4000 vorgelegt und bei 90 °C Badtemperatur aufgeschmolzen. Anschließend wurden 5 g Vinylacetat, 0,49 g TBPB und 0,21 g Lucidol CH 50X gelöst in 2,59 g Ethylacetat zugegeben. Danach wurden bei 95 °C 275 g Vinylacetat in 5 Stunden zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 1,5 Stunden bei 100 °C Innentemperatur nachgerührt. Anschließend werden 40 g Crotonsäure, 0,1 g TBPB und 0,03 Lucidol gelöst in 0,37 g Ethylacetat zugegeben und 1 Stunde bei 100 °C gerührt. Der Rückflußkühler wurde anschließend durch einen absteigenden Kühler ersetzt, die Reaktionsmasse auf 160 °C aufgeheizt und flüchtige Bestandteile während 45 Minuten abdestilliert. Danach wurde 1 g BHT zugegeben und weitere 20 Minuten bei 160 °C unter Vakuum bei 15 mbar entgast. Man erhielt ein hellgelbes Reaktionsprodukt mit einer Schmelzviskosität von 3400 mPa\*s bei 150 °C.

**Beispiel 13**

In einem 1L-Vierhalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, N<sub>2</sub>-Überleitung, Tropftrichter, Rückflußkühler und Heizbad wurde eine Mischung aus 125 g Polyethylenglykol 12000 und 75 g Breox 75W 18000 vorgelegt und bei 90 °C Badtemperatur aufgeschmolzen. Anschließend wurden 15 g Vinylacetat, 0,53 g TBPB und 0,45 g Lucidol CH 50X gelöst in 3,55 g Ethylacetat zugegeben. Danach wurden bei 85 °C Innentemperatur 285 g Vinylacetat in 5 Stunden zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 1,5 Stunden bei 90 °C Badtemperatur nachgerührt. Der Rückflußkühler wurde anschließend durch einen absteigenden Kühler ersetzt, die Reaktionsmasse auf 160 °C aufgeheizt und flüchtige Bestandteile während 45 Minuten abdestilliert. Danach wurde 2 g Irganox 1010 zugegeben und weitere 20 Minuten bei 160 °C unter Vakuum bei 15 mbar entgast. Man erhielt ein hellgelbes Reaktionsprodukt mit einer Schmelzviskosität von 7000 mPa\*s bei 150 °C.

**Beispiel 14**

In einem 1L-Vierhalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, N<sub>2</sub>-Überleitung, Tropftrichter, Rückflußkühler und Heizbad wurden 120 g Polyethylenglykol 12000 vorgelegt und bei 90 °C Badtemperatur aufgeschmolzen. Anschließend wurde eine Mischung aus 260 g Vinylacetat, 20 g Vinylaurat und 14 g einer 5,85 Gewichts-%igen Lösung von Lucidol CH 50X in Ethylacetat während 5 Stunden zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 30 Minuten bei 90 °C Badtemperatur nachreagiert. Danach wurden 0,49 g tert.-Butylperoxybenzoat zugegeben und 1 Stunde bei 125 °C nachgerührt. Der Rückflußkühler wurde anschließend durch einen absteigenden Kühler ersetzt, die Reaktionsmasse auf 160 °C aufgeheizt und flüchtige Bestandteile 40 Minuten abdestilliert. Danach wird 2 g Irganox 1010 zugegeben und weiter 20 Minuten bei 160 °C unter Vakuum bei 15 mbar entgast. Man erhielt ein hellgelbes Reaktionsprodukt mit einer Schmelzviskosität von 12700 mPa\*s bei 150 °C.

**Beispiel 15 bis 19 (Tabelle 3 (Tab. 3))**

Die Ansatzgröße der im folgenden aufgeführten Beispiele betrug 500 g.

Analog zu Beispiel 14 wurden die unten aufgeführten Polyalkylenoxide vorgelegt und mit den Monomeren umgesetzt. Ergebnisse siehe Tabelle 3.



Tab. 3

Beispiel	15	16	17	18	19
Polyalkylenoxid	PEG 6000	PEG 12000	PEG 12000	PEG 6000 + Breox 75W 18000	PEG 12000 + Breox 18000
[Gewichtsverhältnis]				[2,5:1,5]	[2,5:1,5]
Monomer	Vac	VAc + VL [5:2]	VAc + LA [5:1]	VAc + VL [5:1]	VAc + VL [5:1]
[Gewichtsverhältnis]					
Gewichtsverhältnis	20 / 80	30 / 70	30 / 70	40 / 60	40 / 60
Polyalkylenoxid :					
Monomer					
Monomermenge [g]	400	350	350	300,00	300,00
Zugabezeit Monomer	5:00	3:30	3:40	2:45	2:40
[Stunden:Minuten]					
Nachreaktion	1:30	1:30	1:30	1:30	1:30
[Stunden:Minuten]:					
Initiator [Gewichts-% bezüglich Monomer]	0,293 DBP *) + 0,175 TBPB	0,293 DBP *) + 0,175 TBPB	0,293 DBP *) + 0,175 TBPB	0,293 DBP *) + 0,175 TBPB	0,293 DBP *) + 0,175 TBPB
Viskosität (mPa*s)	8300 bei 150 °C	3500 bei 150 °C	7400 bei 150 °C	1300 bei 150 °C	4300 bei 150 °C

\*) Lucidol CH 50X

## II. Herstellung und Eigenschaften der Schmelzklebstoffe

### 1. Ausgangs-Komponenten

- a) Eastman AQ 1045, Polyester der Fa. Eastman
- b) Polyethylenglykol PEG 400 und PEG 600 der Fa. Clariant
- c) Joncryl 682, Acrylsäure-Copolymer der Fa. S C Johnson Polymer
- d) G-Cryl 5005, Acrylharz der Fa. Cognis Corporation.

### 2. Herstellung der Schmelzklebstoffe durch Mischen

Die Beispielrezepturen (Tab. 4) werden nach dem allgemein üblichen und dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt, indem bei 140 °C in einem Labor-Rührer zunächst das Polyethylenglykol, das Harz sowie der Polyester solange gemischt werden, bis sie visuell einheitlich (homogen) erscheinen. Dann wird das Propfcopolymer zugegeben und ebenfalls vollständig homogenisiert. Im allgemeinen werden dazu insgesamt ca. 60 bis 120 min benötigt. Je nach Zusammensetzung ist die Schmelze transparent, opak oder trüb (Das gilt auch für die auf Zimmertemperatur abgekühlte Schmelze).

Die Schmelzmischung wird abgefüllt und dann abgekühlt, wobei sie erstarrt. Nach dem Erkalten wird sie - je nach Zusammensetzung - für verschiedene Zwecke verwendet.

### Beispiele

Zusammensetzung in Gew.-% (Tab. 4)

Komponenten	Beispiel				
	1	2	3	4	5
Propfcopolymer nach Bsp. 16	25	-	-	41	62
Propfcopolymer nach Bsp. 18	-	30	35	-	-
PEG 400	15	5	20	12	-
PEG 600	-	-	-	-	8
Joncryl 682	20	-	-	35	20
G-Cryl 5005	30	65	25	-	-
Eastman AQ 1045	10	-	20	12	10
Summe	100	100	100	100	100

Als Vergleich wurde das Beispiel 22 der US-Anmeldung US 3, 891, 584 nachgestellt. Das Beispiel 22 enthält ein Gemisch aus 75 % eines Co-Polymeren aus PEG 4000 und Vinylacetat im Verhältnis 35 : 65 sowie 25 % Nevillac soft.

#### **4. Beschreibung der Schmelzklebstoffe**

- Beispiel 1: Haftklebriger niedrigviskoser Schmelzklebstoff mit einer Wärmestandfestigkeit von ca. 80 °C und einer Verarbeitungstemperatur von ca. 120 °C. Der Schmelzklebstoff kann für die Etikettierung von Aersoldosen, Konturflaschen sowie Getränkedosen mit anschließender Anschrumpfung der Etiketten, bevorzugt auf OPP-Basis, verwendet werden.
- Beispiel 2: Nicht haftklebriger, granulierbarer Schmelzklebstoff, der sich insbesondere für die Verklebung von hochlackierten Pappen und Papieren eignet sowie für die Etikettierung von Gütern, die längere Zeit bei ca. 60 °C gelagert werden sollen.
- Beispiel 3: Schmelzklebstoff zum Etikettieren und zur Beschichtung von Folien. Die Wärmestandfestigkeit beträgt ca. 80 °C.
- Beispiel 4: Haftklebriger niedrig viskoser Schmelzklebstoff zur Etikettierung von Kunststoff-Flaschen.
- Beispiel 5: Haftklebriger Schmelzklebstoff für die Etikettierung von Gütern auf handelsüblichen Düsensystemen (z. B. der Firma Nordson).

### **III Klebetechnische Untersuchungen der Schmelzklebstoffe**

#### **1. Etikettierung**

Der Schmelzklebstoff gemäß dem Beispiel 1 – 5 wurde auf dem Etikettier-Versuchsaggregat „Conti Roll“ der Fa. Krones bei 140 °C mit einer Walze streifenförmig am Anfang und am Ende des Etiketts in einer Menge von 1,1 g/m<sup>2</sup> (was einer Menge von 0,05 g/Etikett entsprach) auf Etiketten aus OPP aufgebracht. Damit wurden PET-Flaschen etikettiert.

#### **IV Ergebnisse**

**Kalt- und Warmwasserlöslichkeit:**

Die Beispielrezepturen 1 – 5 zeigen eine gute und schnelle Ablösung des Klebstoffes von Kunststoffoberflächen, beispielsweise Kunststoffoberflächen aus Polyethylenterephthalat (PET). Der abgelöste Klebstoff liegt dabei fein dispergiert in Wasser vor. Im Vergleich hierzu ist die Formulierung aus der US 3,891,584 (Beispiel 22) sehr grobteilig in Wasser dispergiert.

**Laugenlöslichkeit:**

Die Beispielformulierungen 1 – 5 weisen eine sehr gute Laugenlöslichkeit auf. Die Vergleichsrezeptur aus Beispiel 22 der US 3,891,584 bildet eine grobe Dispersion, wobei auch noch Klebstoffrückstände auf dem Probekörper zurückbleiben.

**Polyrecycling-Methode:**

Die Schmelzklebstoffe gemäß der Beispiele 1 – 5 geben nach der Polyrecycling-Methode eine Ablösung von mehr als 98 % und sind somit als gut zu klassifizieren. Der Vergleich aus der US 3,891,584 (Beispiel 22) zeigt eine Ablösung von ca. 45 % und wäre nach der Klassifizierung dieses Testverfahrens als unakzeptabel einzustufen.

**Kohlensäurehaltige Behälter:**

Alle Schmelzklebstoffe der Beispiele 1 – 5 geben eine gute Adhäsion von Kunststoffetiketten auf Kunststoffoberflächen und verfügen über die geforderte Flexibilität bei Befüllung und Lagerung mit kohlendioxidhaltigen Flüssigkeiten.

#### **V Beschreibung der Meßmethoden**

- ◆ Schmelzviskosität Brookfield Modell RVT DV II, 150 °C, Spindel 27; nach ASTM D 3236-88
- ◆ Erweichungspunkt nach DIN 52011 (Ring-Kugel-Methode)
- ◆ Fadenzug:

In den bei ca. 160 °C aufgeschmolzenen Schmelzklebstoff wird ein Glasstab eingetaucht, langsam herausgezogen und das rheologische Verhalten des Schmelzklebstoffes visuell beurteilt. Zur Beurteilung gehören die Art und Weise des Abtropfens des geschmolzenen Klebstoffes vom Glasstab sowie die Entstehung von Klebstoff-Fäden während des Herausziehens des Glasstabes aus der Klebstoffschmelze.

◆ **Wärmestandfestigkeit:**

Die etikettierten Hohlkörper werden in steigenden Temperatur-Intervallen über einen Zeitraum von 14 Tagen im Trockenschrank gelagert. Anschließend wird die Qualität der Haftung der Überlappings- und Mitnahmeverklebung beurteilt. Angegeben wird die Maximal-Temperatur, bei der noch eine Lagerung ohne Qualitätseinbuße der Verklebung möglich ist.

◆ **Polyrecycling-Methode gemäß Vorgabe der Fa. Polyrecycling AG (CH-8570 Weinfelsen)**

◆ **Bestimmung der Wasserlöslichkeit in Kaltwasser und Warmwasser:**

Die Bestimmung der Wasserlöslichkeit in Kaltwasser wird bei 25 °C, die in Warmwasser bei 60 °C durchgeführt. Die Methode gilt für Verbunde mit einem Klebstoffanteil bis zu 3 %. Die Vorbereitung der Probekörper geschieht nach Vorgabe der Firma Polyrecycling AG (Polyrecycling-Methode, s. o.).

◆ **Laugenlöslichkeit:**

Die Prüfung der Laugenlöslichkeit geschieht bei 60 °C in 1,5 %iger Natronlauge. Die Methode gilt für Verbunde mit einem Klebstoffanteil bis zu 3 %. Die Vorbereitung der Probekörper geschieht nach der Vorgabe der Firma Polyrecycling AG (s. Polyrecycling-Methode, s.o.).

### Patentansprüche

1. Wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Schmelzklebstoff auf Basis von Pffropfcopolymeren, enthaltend
  - A) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines Pffropfcopolymeren,
  - B) 0 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polymeren aus der Gruppe der Polyester, Poly(meth)acrylsäure-Alkylester, Acrylsäure-Homo- und/oder Copolymerisate und/oder Vinylpolymere,
  - C) 10 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Harzes,
  - D) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers,
  - E) 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und Zusatzstoffeswobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt.
2. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Viskosität von 200 mPas bis 1500 mPas bei 150 °C besitzt, gemessen nach Brookfield (ASTM D 3236-88).
3. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (A) wasserlösliche, wasserdispergierbare oder laugenlösliche Polymere sind, die durch Pffropfcopolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren auf Polyalkylenoxide hergestellt werden.
4. Schmelzklebstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkylenoxide ausgewählt sind aus der Gruppe der Homopolymeren des Ethylenoxids, der Block-Copolymeren aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO), der statistischen Copolymeren aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO), einzeln oder als Mischung sowie die entsprechenden Derivate mit veresterten oder veretherten Endgruppen.
5. Schmelzklebstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkylenoxide eine Molmasse von 400 – 50 000 g/mol aufweisen.

6. Schmelzklebstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkylenoxide Kombinationen von Polyalkylenoxiden mit hoher Molmasse mit solchen niedriger Molmasse sind, wobei solche Polyalkylenoxid-Mischungen Schmelzviskositäten von 100 mPas bis 80 000 mPa\*s bei 100 °C aufweisen, gemessen nach Brookfield (ASTM D 3236-88).
7. Schmelzklebstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die olefinisch ungesättigten Monomeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Vinylester von aliphatischen linearen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäuren, Ester der Acrylsäure mit linearen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, Mono- oder Diestern ungesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen.
8. Schmelzklebstoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als olefinisch ungesättigtes Monomer Vinylacetat allein oder in Mischung mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren ausgewählt wird, wobei die anderen olefinisch ungesättigten Monomere üblicherweise in Mengen bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Ppropolymer, eingesetzt werden.
9. Schmelzklebstoff nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen von Vinylacetat mit Vinylaurat, Vinylversat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Dibutylmaleinat, Dibutylitaconat oder Dibutylfumarat ausgewählt werden.
10. Schmelzklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen der olefinisch ungesättigten Monomere polare Monomere enthalten.
11. Schmelzklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen der olefinisch ungesättigten Monomeren säuregruppenhaltige Monomere enthalten.

12. Schmelzklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Pfropfcopolymer (A)
- a) 30 bis 90 Gew.-% olefinisch ungesättigte Monomere,
  - b) 10 bis 70 Gew.-% Polyalkylenoxide mit einer Molmasse von 400 bis 50 000 g/mol enthält und
  - c) der Ethylenoxidgehalt im Polyalkylenoxid mindestens 50 Gew.-% beträgt.
13. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein (Meth)Acrylsäure-Homo und/oder Copolymeres als Komponente (B1) zu 10 bis 50 Gew.%, bezogen auf den Schmelzklebstoff, enthält.
14. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) als Komponente (B2) einen gesättigten und/oder ungesättigten Polyester zu 5 bis 30 Gew%, bezogen auf den Schmelzklebstoff, enthält.
15. Schmelzklebstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B2) ein Polyester auf Basis sulfogruppenhaltiger aromatischer Dicarbonsäuren ist.
16. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) mindestens einen Poly(meth)acrylsäure-Alkylester als Komponente (B3) enthält, wobei die Alkylgruppe eine Kettenlänge von 1 bis 18 C - Atomen aufweist.
17. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) als Komponente (B4) einen Polyvinylalkohol mit einer Molmasse von über 1000 g/mol und/oder eine Polyvinylalkylether mit 1 bis 14 Atomen in der Alkylgruppe enthält.
18. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (D) ein aromatischer Dicarbonsäureester auf Basis der Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure ist, wobei der Alkoholrest eine Kohlenstoffkette von 1 bis 8 C-Atomen aufweist.



19. Schmelzklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, enthaltend,

A) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines Pfropfcopolymeren,

B2) 5 bis 20 Gew.-% mindestens eines gesättigten und/oder ungesättigten Polyesters,

C) 10 – 70 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-Copolymerisats,

D) 5 bis 25 Gew.-% mindestens eines Weichmachers auf Basis von Polyalkylenglykol mit einer Molmasse von 200 bis 6000 g/mol,

wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

20. Verfahren zur Herstellung eines Schmelzklebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst gegebenenfalls ein Polymeres aus der Gruppe der Polyester, Poly(meth)acrylsäure-Alkylester, Acrylsäure-Homo- und/oder Copolymerisate und/oder Vinylpolymere (Komponente B), wenigstens ein Harz (Komponente C), ggf. Weichmacher (Komponente D) und ggf. mindestens einer der üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe (Komponente E) im Bereich von 120 bis 180 °C, insbesondere bei ca. 140 °C zu einer homogenen Schmelze gemischt werden, das Propfcopolymer (Komponente A) hinzugegeben wird und wieder bis zur Homogenität gerührt wird.

21. Verwendung eines Schmelzklebstoffes nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 – 19 für Bereiche, in denen verklebte Artikel bzw. die Verklebung in Wasser oder wässrigen Medien disintegriert werden.

22. Verwendung eines Schmelzklebstoffes nach Anspruch 21 bei der Etikettierung, bei dem Verschließen von Kartons und bei der Buchbinderei.

23. Verwendung eines Schmelzklebstoffes nach Anspruch 22 für Verklebungen mit Hohlkörpern aus recyclingfähigem Material, die eine hohe Eiswasser- oder Schwitzwasserbeständigkeit aufweisen.

24. Verwendung eines Schmelzklebstoffes nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß er für PET Materialien, die in neueren Recyclingsystemen recycelt werden, geeignet ist.

25. Verwendung eines Schmelzklebstoffes nach einem der Ansprüche 22 bis 24 zur Etikettierung von PET-Hohlkörpern mit Papier- und Kunststoffetiketten.

26. Verwendung eines Schmelzklebstoffes nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffetiketten einer Verarbeitungstemperatur von 70 bis 150 °C aufgetragen werden können.

### **Zusammenfassung**

#### **"Schmelzklebstoff auf Basis von Pffropfcopolymeren"**

Es wird ein wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Schmelzklebstoff auf Basis von Pffropfcopolymeren, enthaltend

- A) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines Pffropfcopolymeren,
- B) 0 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polymeren aus der Gruppe der Polyester, Poly(meth)acrylsäure-Alkylester, Acrylsäure-Homo- und/oder Copolymerisate und/oder Vinylpolymere,
- C) 10 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Harzes,
- D) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Weichmachers,
- E) 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und Zusatzstoffes

beschrieben, der sich zum Etikettieren von recyclebaren bzw. mehrfach verwendbaren Hohlkörpern eignet.

In alkalischer Waschlauge wird der Schmelzklebstoff schon bei niedrigen Temperaturen von dem Material vollständig abgetrennt und gelöst.